Beiträge zur Verhüttung schwefelhaltiger Kiesabbrände im Hochofen.

Dissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs.

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Erdmann Schulz aus Berlin.

Genehmigt von der Königl. Techn. Hochschule zu Breslau.

Referent: Professor O. Simmersbach.
Korreferent: Dr.-Ing. P. Oberhoffer.

Düsseldorf
Verlag Stahleisen m. b. H.
1912

45094.

Beiträge zur Verhüttung schwefelhaltiger Kiesabbrände im Hochofen.

Dissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Erdmann Schulz aus Berlin.

Genehmigt von der Königl. Techn. Hochschule zu Breslau.

Referent: Professor O. Simmersbach.

Korreferent: Dr.-Ing. P. Oberhoffer.

Düsseldorf
Verlag Stahleisen m. b. H.
1912

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549813_0064

Den Anlaß zu vorliegender Arbeit gaben Störungen, die auf einem Hochofenwerke beim Verarbeiten von Schwefelkiesabbränden eintraten. Der Ofen ging auf Hämatitroheisen. Auf 10 000 kg Koks kam eine Gicht von 21 400 kg Möller und zwar

8000 kg = 44,94 % Kiesabbrände (S-haltig)
8800 „ = 49,44 % Spateisenstein (S-haltig)
1000 „ = 5,62 % Schweißschlacke (S-rein)

100,00 %, sowie 3600 kg Zuschlag(S-rein)

Nach zwei Tagen zeigten sich eigentümliche Erscheinungen. Trotzdem die Schlacke hellfarbig war, wollte sie nicht aus dem Ofen laufen und begann vor den Formen lebhaft zu spielen; letztere setzten sich allmählich mit Eisen zu. Es wurde daher ganz schwach mit einer Form geblasen und der Möller bei 10 200 kg Zuschlag (schwefelrein) geändert auf

5600 kg = 39,44 % Kiesabbrände (S-haltig)
7600 „ = 53,52 % Brauneisenstein (S-rein)
1000 „ = 7,04 % Schweißschlacke (S-rein)

100,00 %.

Der Ofen machte zunächst täglich ein bis zwei Gichten. Die Schlacke wurde in kleinen Partien aus dem Ofen gebracht; manchmal lief sie etwas von selbst, meistens blubberte sie schäumend heraus und wurde mit Haken vorgebracht. Nach etwa 12 Tagen waren die veränderten Gichten vor den Formen. Während der ganzen Zeit bildete sich dem Möller entsprechend Roheisen, welches durch das Schlackennotloch mit abgestochen wurde. Nachdem die Sätze mit dem hohen Kiesabbrändegehalt aus dem Ofen waren, besserte sich die Schlacke zusehends und der Ofen kam langsam wieder in seinen alten Gang.

Der Verlauf der Störung erweckte den Eindruck, als wenn die Schlacke durch irgendwelche Einflüsse in ihrer Schmelzbarkeit beeinträchtigt worden wäre. Der hohe Zusatz von Kiesabbränden legt die Vermutung nahe, daß hieran der Schwefel schuld sein könne. Es wurden ähnliche Störungen, wenn auch nicht in diesem Umfange, bemerkt, wenn statt der Kiesabbrände schwefelhaltige Erze verhüttet wurden. z. B. Spateisenstein mit wechselndem Schwefelgehalt,

Auf einem anderen Hüttenwerk traten bei der Verschmelzung von schwefelreichen Erzen hauptsächlich nur bei gleichzeitig manganarmem Möller Schwierigkeiten auf, z. B. beim Erblasen von Gießereieisen. Erreichte der Schwefelgehalt bei garem Gange etwa 2 % in der Schlacke, so ließ sich die Schlacke schlecht aus dem Ofen bringen. Sie floß schwer, bildete in der Rinne kleine Krater (Ausstoßen von Gasen, die stark nach schwefliger Säure rochen) und erkaltete gewöhnlich, bevor sie die Schlackenwagen erreichte. Sobald der Ofengang etwas weniger gar war, ging der Schwefelgehalt ins Eisen und die Schlacke zeigte dann obige Unannehmlichkeiten nicht.

Analysen solcher Schlacken stellten sich wie folgt:

Nr.	Gefallen am	FeO %	MnO %	CaO %	MgO %	SiO_2 %	Al_2O_3 %	S %	Schlacke
1	19. 6. 09	1,30	0,47	50,38	3,81	28,63	15,50	1,17	leichtflüssig
2	16. 6. 09	1,37	0,68	45,49	4,50	32,60	13,57	2,05	schwerflüssig
3	11. 6. 09	2,25	0,45	48,38	4,59	30,25	14,78	2,15	ziemlich schwerflüssig
4	22. 6. 09	1,57	0,98	47,50	4,51	32,17	12,15	1,15	leichtflüssig
5	21. 6. 09	1,63	0,55	50,89	3,17	30,40	12,79	1,94	schwerflüssig
6	22. 6. 09	2,08	1,04	43,50	4,95	35,05	12,44	1,92	ziemlich schwerflüssig

Die Analyse der Schlacke Nr. 2 stimmt merkwürdigerweise mit der einer Schlacke von einem anderen Hüttenwerk fast genau überein, bei der man aber eine Schwerflüssigkeit nicht wahrnahm. Nach meiner Ansicht kann dies darauf zurückgeführt werden, daß in dem einen Falle eine niedrigere Temperatur im Hochofen herrschte als im andern, zumal die Schlackenmenge sich im letzten Fall im Verhältnis zur Eisenmenge als gering erwies, nämlich wie 0,55 : 1.

Was den Literaturnachweis betreffend Verhüttung schwefelhaltiger Materialien im Hochofen anbelangt, so ist im folgenden des Mangans als desjenigen Körpers, der für die Elimination des Schwefels in erster Linie in Betracht kommt, nicht gedacht, weil derartige Schlacken meist leichtflüssig sind und daher Störungen, die sich auf einen zu hohen Schwefelgehalt zurückführen lassen, seltener in die Erscheinung treten. Es kommen vielmehr nur

die Fälle in Betracht, bei denen der Kalk die Bindung des Schwefels übernimmt, d. i. bei der Erzeugung von Gießereiroheisen und Hämatit, da hier infolge des hohen Kalkgehaltes und bei hohem Schwefelgehalt leicht Störungen im Hochofengange erfolgen.

Da die Kiesabbrände meistens in pulverigem Zustande geliefert werden, so haben verschiedene Hüttenwerke, um dieselben zum Verhütten geeigneter zu machen, sich Verfahren patentieren lassen, nach denen die Abbrände brikettiert werden. Angaben hierüber machen Weiskopf,* H. Wedding,** O. Simmersbach*** und G. Franke.†

Nach Ansicht von A. Kerpely†† geht der Schwefel des Kokses im Hochofen unverändert bis vor die Formen herunter.

Nach H. Wedding††† gelangt der Schwefel, der nicht dampfförmig fortgeht, unverändert bis zur Schmelzzone; hier geht er entweder in die Schlacke oder in das Roheisen, das dadurch schädlich beeinflußt wird. Der Uebergang des Schwefels in die Schlacke geschieht durch einen bedeutenden Kalkreichtum der Schlacke bei niedriger Silizierungsstufe.

O. Simmersbach§ vertritt ebenfalls die Ansicht, daß der Schwefel des Kokses fast ganz bis vor die Formen gelangt, hier teilweise zu SO_2 verbrennt und dann von der Beschickung (besonders CaO) gebunden wird, teilweise sich direkt mit dem herabtropfenden Eisen vereinigt. Die Mittel zur Unschädlichmachung des Schwefels sind vor allen Dingen eine hinreichende Menge CaO und genügend hohe Temperatur; MgO kommt als Entschweflungsmittel weniger in Betracht.

Einen hohen Schwefelgehalt (3 bis 4 % Schwefel) der Brennstoffe hält derselbe§§ Autor für weit gefahrbringender, als einen solchen bei Erzen, da derartige Erze meistens leicht reduzierbar sind, während der Schwefel der Brennstoffe fast unversehrt bis vor die Formen gelangt. Es bleibt daher für die Bindung des Schwefels bei der Herstellung von manganarmem Roheisen, d. h. Gießereiroheisen und Hämatit, bei dem der Kalk den Hauptfaktor zur Elimination des Schwefels bildet, die Basizität der Schlacke, die Schlackenmenge und die Temperatur von größter Wichtigkeit.

In einem anderen Aufsatze§§§ gedenkt derselbe Autor des schädlichen Einflusses eines hohen Schwefelgehaltes im Hochofenkoks und gibt als Maximalwert 3 bis 3 ½ % Schwefel an.

Der von den meisten Hüttenleuten vertretenen Ansicht, daß der Schwefel des Kokses fast unversehrt bis vor die Formen des Hochofens gelangt und erst hier verbrennt, widerspricht P. Wolff* in seiner Dr.-Ing.-Dissertation über das Verhalten des Koksschwefels im Hochofen. Nach seinen Versuchen verflüchtigt sich ein großer Teil des Koksschwefels schon vorher durch die aufsteigenden Hochofengase, wird dann aber aus den Gasen zum größten Teil von dem Möller aufgenommen und gelangt erst so vor die Formen des Hochofens. Bei 800 ° C wird der Schwefel aus den schwefelhaltigen Gasen hauptsächlich durch die Oxyde des Eisens aufgenommen, während von 800 ° C an der Kalk diese Rolle übernimmt.

Die von P. Wolff aus seinen Versuchen gezogenen Schlüsse über das Verhalten des Koksschwefels im Hochofen widerlegt O. Simmersbach,** indem er darauf aufmerksam macht, daß die Versuche mit fein gepulvertem Koks und mit den einzelnen Bestandteilen des Hochofengases, nicht aber mit dem reinen Hochofengase angestellt wurden, und indem er die Richtigkeit der Anschauung, daß der Schwefel des Kokses fast unversehrt bis vor die Formen gelangt, durch Schwefelbestimmungen von Koks nachweist, der aus den Formen entnommen bzw. aus dem Stichloch des Hochofens herausgeblasen wurde. Da sich hierbei der bei weitem größte Teil des Gesamtschwefelgehaltes noch im Koks vorfand, so dürfte die Ansicht, daß der Koksschwefel im Gegensatz zum Erzschwefel fast unversehrt vor die Formen gelangt, wohl ihre Berechtigung haben.

Auch Ledebur*** macht auf die Gefährlichkeit eines hohen Schwefelgehaltes des Kokses aufmerksam und gibt als Höchstwert 2 % Schwefel an.

L. Bell† hält einen Ueberschuß an Kalkzuschlag für wohltätig, da es um so schwieriger für den Kalk wird, den Schwefel zu binden, je kieselsäurereicher die Schlacke ist. Bei Mangel an Kalk wird daher der Schwefel seinen Weg zum Eisen nehmen. Kerl†† berichtet, daß man mit steigendem Schwefelgehalt der Beschickung auch den Kalkzuschlag vermehren muß.

Bei der Vergleichung der Betriebsresultate deutscher und englischer Hochöfen findet G. Klüpfel†††, daß der höhere CaO-Gehalt der Schlacken der deutschen Hochöfen auf den höheren Schwefelgehalt der Beschickung zurückzuführen ist, nicht aber

* Weiskopf, Stahl und Eisen 1904, S. 275.

** Wedding, Stahl und Eisen 1906, S. 2.

*** O. Simmersbach, Stahl und Eisen 1906, S. 262.

† Franke, Stahl und Eisen 1910 S. 989, und G. Franke, Handbuch der Brikettbereitung, Stuttgart 1909.

†† Berichte über die Fortschritte der Eisenhüttentechnik im Jahre 1864, S. 24 ff, von A. K. Kerpely, Leipzig 1896.

††† H. Wedding, Ausführliches Handbuch der Eisenhüttenkunde, Braunschweig 1891 bis 1896, Bd. III, II. Teil, S. 631 ff.

§ O. Simmersbach, Stahl und Eisen 1898, S. 18 ff.

§§ O. Simmersbach, Stahl und Eisen 1903, S. 163 ff.

§§§ O. Simmersbach, Stahl und Eisen 1904, S. 151 ff.

* P. Wolff, 1905.

** O. Simmersbach, Glückauf, Berg- und Hüttenmännische Zeitschrift, 41. Jahrg. (1905), S. 906 ff.

*** A. Ledebur, Handbuch der Eisenhüttenkunde, Leipzig 1906, Bd. I, S. 103 und 104.

† L. Bell, Ueber die Entwicklung und Verwendung der Wärme in Eisen-Hochöfen von verschiedenen Dimensionen, S. 3. Frei übersetzt von P. Tunner, Leipzig 1870.

†† B. Kerl, Grundriß der Eisenhüttenkunde, Leipzig 1875, S. 169.

††† Klüpfel, Stahl und Eisen 1883, S. 660.

auf das Bedürfnis, eine schwerschmelzbare Schlacke zu haben.

Die Reduktion des Schwefels aus der Beschickung des Hochofens behandelt H. Wedding;* auch er schreibt nächst dem Mangan dem Kalk die größte entschwefelnde Wirkung zu. G. Hilgenstock** berührt in einem Vortrag über „Neuere Methoden der Entschweflung des Roheisens" die entschwefelnde Wirkung von CaO bei Gegenwart von C im Hochofen; beide müssen im Ueberschuß vorhanden sein.

Um die verschiedenen Ansichten, die über die entschwefelnde Wirkung von Kalk und Magnesia bestehen, zu zerstreuen, hat O. R. Foster*** Versuche angestellt, aus denen er den Schluß zieht, daß die kalkreicheren Schlacken eine mehr entschwefelnde Kraft besitzen, als die magnesiahaltigen; jedoch betont er, daß auch seine Versuche noch keinen endgültigen Schluß zulassen.

Ledebur† spricht dem Kalk eine mehr entschwefelnde Wirkung zu, als der Magnesia; dies wird durch Versuche nachgewiesen.

R. Bolling†† berichtet über: „Die Herstellung von basischem Roheisen mit hochschwefelhaltigem Koks". Hauptbedingung ist, daß die Schlacke genügend basisch ist; weniger von Bedeutung ist die Schlackenmenge für die Aufnahme des Schwefels, wie durch Vergleiche bewiesen wird. Ein Dolomitzusatz hatte nur den Vorteil, daß die Schlacke auch bei kälter gehenden Chargen von großer Dünnflüssigkeit war.

Ueber die Verwendung erhitzten Windes äußert sich R. Ackermann††† folgendermaßen: „Endlich wird durch eine hohe Temperatur die Entfernung des Schwefels vom Eisen befördert, welcher als Schwefelkalzium in die Schlacke übertritt; daher wird das Roheisen um so schwefelfreier werden, je heißer der Wind zur Verwendung gelangt, zumal als bei erhitztem Winde durch die Brennmaterialersparung auch weniger von dem im Brennmaterial enthaltenen Schwefel aufgegichtet wird, was insbesondere bei schwefelreichem Koks von Einfluß sein kann."

Gayley§ schreibt der Verwendung getrockneten Windes eine bessere Regelung des Schwefelgehaltes im Roheisen zu. Auch Le Chatelier§§ äußert sich dahin, daß man mittels getrockneten Windes schwefelärmeres Roheisen zu erzeugen vermag; dies weist er durch Versuche nach, indem er CaS sowohl in einem trockenen als auch in einem mit Wasserdampf gemischten Kohlenoxydstrom erhitzt und die abgehenden Gase in bekannter Weise mit Silberblech und Silbernitratlösung prüft. In trockenem Kohlenoxyd trat keine Reaktion ein, in feuchtem, aber bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Wasserdampf gesättigtem Kohlenoxyd blieb das Blech unverändert, während sich die Lösung färbte; eine Mischung von Kohlenoxyd und 10 % Wasserstoff endlich veranlaßte eine vollständige Schwarzfärbung des Bleches und einen schwarzen Niederschlag in der Silberlösung.

Nach F. Wüst* findet im Gestell des Hochofens eine Entschweflung statt, indem Schwefeleisen und Eisenoxydul Schwefeldioxyd bilden:

$$2\ FeO + FeS = 3\ Fe + SO_2.$$

In einem Vortrag über interessante Erscheinungen beim Hüttenbetrieb berührt B. Osann** Störungen im Hochofengang verbunden mit Aufblähen der Schlacke und Ausstoßen von Gasen (SO_2).

Außer diesen Angaben findet sich noch eine Veröffentlichung von E. Richters,*** der ebenfalls der Frage der Verhüttung von schwefelhaltigen Kiesabbränden in einem allerdings kleinen Hochofen nähergetreten ist.

Die tägliche Produktion des Richterschen Ofens betrug etwa 45 t, Pressung des Windes 0,3 at, Temperatur desselben 360 bis 400 ° C, Verbrauch an Brennmaterial 150 bis 160 kg Koks auf 100 kg Roheisen, Schlackenmenge 100 bis 110 kg.

Die Versuche Richters wurden nun in der Weise ausgeführt, daß nach und nach die Menge der Abbrände in der Gattierung, gleichzeitig aber auch der Kalkzuschlag, vermehrt wurden, und man hiermit so lange fortfuhr, bis einesteils die Strengflüssigkeit der Schlacke einen weiteren Kalkzuschlag verbot, und anderenteils der Schwefelgehalt des erblasenen Roheisens bei gutartigem Ofengange noch unter 0,04 % Schwefel blieb.

Die Grenzen, zu denen man hierbei gelangte, finden sich in den nachfolgenden Angaben. Die verwendeten Kiesabbrände enthielten:

Fe	= 43,36 %
Mn . . .	= 0,15 %
SiO_2 . . .	= 13,92 %
Al_2O_3 . . .	= 4,84 %
CaO . . .	= 0,02 %
ZnO . . .	= 8,83 %
S.	= 1,53 %
H_2O . . .	= 4,35 %
O u. Verlust	= 18,64 %
Ni u. As . .	= Spuren

I. Die Beschickung bestand aus:

38,0 %	geröstetem Magneteisenstein
25,5 %	Kiesabbränden
1,5 %	rohem Blackband
35 %	Kalkstein
100,0 %	

* H. Wedding, Ausführliches Handbuch der Eisenhüttenkunde, Braunschweig 1891—96, Bd. I, S. 1080.

** G. Hilgenstock, Stahl und Eisen 1893, S. 455 ff.

*** American Institute of Mining Engineers, Sept. 1899, S. 562 ff. (Stahl und Eisen 1901, S. 1203.)

† A. Ledebur, Handbuch der Eisenhüttenkunde, Leipzig 1906, Bd. 1, S. 359 ff.

†† Bolling, Metallurgie 1908, S. 492 (Iron Age 1908, 5. März.)

††† R. Ackermann, Studien über die Wärmeverhältnisse des Eisenhochofen-Prozesses. Uebersetzt von P. Tunner, Leipzig 1872, S. 25.

§ Gayley, Stahl und Eisen 1904, S. 1398.

§§ Le Chatelier, Stahl und Eisen 1904, S. 1457.

* Wüst, Metallurgie 1910, S. 412.

** Osann, Stahl und Eisen 1902, S. 262.

*** Dingl. Polyt. Journ., Bd. 199, S. 292 ff.

II. Mit Berücksichtigung der Koksasche kommen auf 100 kg Eisen:

40,8 SiO_2	6,5 MgO
12,3 Al_2O_3	4,6 S
53,5 CaO	

Auf 100 kg Erze und Zuschläge entfielen 54 kg Koks, auf 100 kg Roheisen 154 kg. Von obigen 4,6 kg Schwefel waren 3,9 kg in den Erzen enthalten. Da 100 kg Roheisen 93 kg Eisen und 3,0 kg Silizium enthielten, 100 kg Eisen mithin 107,5 kg Roheisen entsprachen, so blieben für diese zur Schlackenbildung die unter II aufgeführten Verbindungen minus 6,9 kg SiO_2 übrig und man erhält rechnungsmäßig für 100 kg Roheisen fast genau 100 kg Schlacke von folgender Zusammensetzung:

a) Berechnet:	b) Gefunden:
30,60 % SiO_2	31,29 % SiO_2
11,50 % Al_2O_3	10,36 % Al_2O_3
42,30 % CaO	41,08 % CaO
6,00 % MgO	5,91 % MgO
9,60 % CaS	9,60 % CaS
	0,90 % FeO
	Spuren Mn u. P_2O_5
100,00 %	99,14 %

Das graue graphitische Roheisen enthielt:

0,133 % gebundenen C
2,976 % Graphit
0,022 % S
0,031 % P
3,002 % Si.

Die Schlacke war lichtgrau, steinig und sehr strengflüssig, im übrigen war, von letzterem Umstande abgesehen, der Ofengang ein durchaus normaler und gutartiger.

Nicht immer wurde bei der gleichen Beschickung ein so schwefelarmes Eisen, wie eben angegeben, erzeugt, sondern sobald die Temperatur der Schmelzzone durch irgendwelche Umstände sank, fiel das Eisen bei gleicher Basizität der Schlacke gleich bedeutend schwefelreicher aus.

Ein Schwanken des Schwefelgehaltes der Beschickung um ½ bis 1 % war für den Ofenbetrieb ziemlich gleichgültig, falls sich die Basizität der Schlacke groß genug und die Temperatur hoch genug stellte. Der Einfluß einer Temperatur-Abnahme des Schmelzraumes tritt uns sehr klar in den nachfolgenden Analysen entgegen:

I. Die Beschickung bestand aus:

36,4 % geröstetem Magneteisenstein
15,0 % Roteisenstein
12,0 % Kiesabbrände
3,1 % Rasenerz
33,5 % Kalkstein.

II. Mit Berücksichtigung der Koksasche kommen auf 100 Fe:

36,6 SiO_2	6,2 MgO
12,1 Al_2O_3	3,3 S
51,8 CaO	

Auf 100 kg Roheisen kommen 153 kg Koks und wiederum wie früher annähernd 100 kg Schlacke. Von obigen 3,3 kg Schwefel waren 2,6 kg im Erze.

Zusammensetzung der Schlacke:

32,05 % SiO_2
11,18 % Al_2O_3
0,34 % FeO
42,57 % CaO
5,80 % MgO
6,75 % CaS
98,69 %

Die Basizität der Schlacke ähnelte derjenigen der vorigen Gattierung; dagegen verminderte sich der relative Schwefelgehalt um 1,3, d. i. um $^1/_3$. Der Verbrauch an Brennmaterial stellte sich fast gleich, auch die übrigen Verhältnisse, was Pressung und Temperatur des Windes anbelangt usw., wurden nicht geändert.

Das erblasene Eisen war teils grau, graphitreich (Nr. I), teils halbiert (Nr. IV); Nr. II und III sind Uebergänge zwischen I und IV derart, daß ersteres nach I, letzteres nach IV neigt.

	I	II	III	IV
C gebunden.	0,411	—	0,751	1,540
Graphit . .	2,494	—	2,084	1,305
S	0,049	0,088	0,096	0,224
P	0,039	—	—	0,066
Si	2,098	—	1,530	1,269

Wenn man die Zusammensetzung des aus der ersten Gattierung erblasenen Eisens mit in Betracht zieht, so zeigt sich die hohe Temperatur des Schmelzraums deutlich in dem hohen Siliziumgehalt (3,00 %) des Eisens der ersten Gattierung. In den drei bzw. vier letzten Roheisen nimmt derselbe von I nach IV stufenweise ab. In dem Maße, wie das Silizium sich vermindert, wächst der Schwefelgehalt, er steigt von 0,02 auf 0,22 %, also um mehr wie das Zehnfache, wofür sich lediglich die niedere Temperatur des Schmelzraums als vollkommen ausreichender, durchaus im Einklang stehender Erklärungsgrund angeben läßt. Der Gang des Ofens war selbst bei Eisen Nr. IV noch normal, was sowohl aus der Beschaffenheit der Schlacke, wie aus dem immerhin nicht unbedeutenden Gehalt des Eisens von 1,269 % Si hervorgeht.

Auch der Kohlenstoffgehalt wird beeinflußt; zwar ändert sich der Gesamtkohlenstoff des Eisens nicht, aber die Graphitbildung wird durch den steigenden Schwefelgehalt verringert.

Weitere Versuche von Richters erstreckten sich auf den Einfluß auf die Entschweflung, welchen eine hohe Accidität der Schlacke ausübt. Zu diesem Zwecke wurden ohne Abbruch an Kalk der Schlacke Scherben unbrauchbar gewordener Kapseln aus den Porzellanfabriken zugesetzt, mit einem Gehalt von 61,10 % SiO_2 und 36,60 % Al_2O_3. Eine Beschickung von 44,7 % geröstetem Magneteisenstein, 19,2 % Kiesabbränden, 21,7 % kristallinischem Kalkstein, 8,4 % mildem Kalkstein, 4,2 % Kapselscherben und 1,8 % Roteisenstein ergab ein graues, graphitreiches Roheisen mit 0,033 % Schwefel. Als Richters derselben Beschickung einen weiteren Zusatz von 3,77 % Kapselscherben gab, erhielt er ein halbiertes Roheisen mit 0,110 und 0,146 % Schwefel.

Neuere Untersuchungen des Verfassers zur Klärung der Erscheinungen beim Verhütten schwefelhaltiger Kiesabbrände beim Hochofenbetriebe auf manganarmes Gießereiroheisen.

Der betreffende Hochofen hat einen Inhalt von 650 cbm. Die tägliche Produktion an Hämatit oder Gießereiroheisen beträgt bei normalem Gange 160 bis 200 t, der Koksverbrauch f. d. t erzeugten Roheisens rd. 1250 kg und die Windtemperatur 700 bis 800 ° C. Die Dimensionen des Ofens stellen sich wie folgt. Abb. 1 führt das Profil des näheren vor Augen.

	Ofen I mm	Ofen II mm
Gicht ⌀	4 400	4 400
Kohlensack ⌀	6 900	6 200
Gestell ⌀	4 300	3 400
Gestellhöhe	2 150	2 150
Rosthöhe	4 600	4 850
Kohlensackzylinder	900	400
Schachthöhe	16 230	11 500
Gichtzylinder	2 120	2 700
Gesamthöhe	26 000	21 600

Die Wahrnehmungen an diesem Ofen beziehen sich auf zwei Betriebsperioden, und zwar eine, bei der Gießereiroheisen erzeugt wurde, in der Zeit vom 21. bis 25. April 1910, und eine, bei der Hämatit erblasen wurde, in der Zeit vom 31. Juni bis 8. Juli 1910.

Außerdem wurden noch Untersuchungen in einer dritten Betriebsperiode angestellt, bei der ebenfalls Gießereiroheisen erblasen wurde und zwar in der Zeit vom 21. bis 25. August 1910, die aber von einem anderen Hochofen desselben Werkes stammen, dessen Inhalt nur 378 cbm und tägliche Produktion etwa 100 t beträgt. Der Ofen hat nachstehende Abmessungen, die durch Abb. 2 veranschaulicht werden.

Während der ersten Betriebsperiode verwendete man Erze usw. mit nachstehender Durchschnittsanalyse:

	SiO_2 %	Fe %	Mn %	P %	Ca O %	Mg O %	Al_2O_3 %	S %	Wasser %	Asche %
Cehegin	6,53	53,63	0,32	0,12	4,07	4,40	4,03	0,53	3,22	—
Oberhessischer Brauneisenstein	10,35	40,14	0,46	0,27	0,02	0,54	9,21	Sp.	10,11	—
Kiesabbrände	2,44	51,80	0,16	0,006	0,06	0,63	1,70	0,86	20,12	—
Schweißschlacke	29,52	49,22	0,61	0,049	—	0,32	2,75	—	—	—
Tuolluwara	2,56	66,28	0,26	0,30	0,55	1,87	1,49	0,03	0,86	—
Krivoirog	3,24	64,20	0,10	0,019	0,10	0,70	1,14	0,021	2,84	—
Phosphatkalk	1,95	0,82	0,00	4,23	35,09	0,51	11,91	0,22	11,82	—
Bilbao-Rubio	9,82	47,89	0,90	0,033	0,02	0,67	2,32	0,018	9,27	—
Puddelschlacke	13,26	50,09	3,29	2,12	0,96	0,61	2,15	0,50	—	—
Tempererz	32,11	41,58	0,46	0,094	—	—	—	0,05	—	—
Sagunto	7,29	47,85	1,45	0,22	Sp.	0,71	1,88	0,018	11,19	—
Kalkstein	1,23	0,35	—	—	53,41	0,83	0,50	—	—	—
Koks	—	—	—	—	—	—	—	0,91	10,51	7,93
Koksasche	38,97	15,17	0,47	0,30	2,78	1,87	30,68	1,15	—	—
Schrott	10,00	90,00	—	—	—	—	—	—	—	—

I. Periode. Der Ofen ging auf Gießereiroheisen und hatte nachstehende Möllerungen:

	1 kg	2 kg	3 kg	4 kg	5 kg	6 kg	7 kg	8 kg	9 kg	10 kg
Cehegin	2000	2600	2600	2600	2600	2000	2000	2000	2000	2000
Oberhess. Brauneisenerz	1000	1500	500	500	500	500	500	500	500	500
Kiesabbrände	1000	1000	1000	1000	1000	1000	500	500	500	500
Schweißschlacke	1200	1000	1000	1000	1000	700	700	700	700	700
Tuoluwara	600	600	700	700	700	700	700	700	700	700
Krivoirog	1200	200	750	750	750	1400	1400	1400	1400	1400
Phosphatkalk	250	—	125	125	125	125	125	125	225	225
Bilbao-Rubio	—	—	500	500	500	500	1000	1250	1250	1000
Puddelschlacke	—	250	250	250	250	200	200	200	—	—
Tempererz	—	—	—	—	—	500	500	500	500	500
Sagunto	—	500	—	—	—	—	—	—	225	225
	7250	7650	7425	7425	7425	7625	7625	7825	8000	7750
Kalkstein	1000	1140	1050	1550	1050	1290	1460	1460	1400	1400
Schrott	—	—	—	—	—	—	200	—	—	200
Sa.	8250	8790	8475	8975	8475	8915	9285	9335	9400	9350
Datum	21. IV.	22. IV.	23. IV.	23. IV.	23. IV.	24. IV.	24. IV.	25. IV.	25. IV.	25. IV.
Zeit	nachts	morg.	mittgs.	abends	abends	abends	abends	morg	mittgs.	abends
Anzahl der Gichten	16	56	16	3	34	3	29	2	14	14

Der Koksverbrauch f. d. Gicht betrug 5000 kg.

Das erzeugte Roheisen setzt sich folgendermaßen zusammen:

	Si %	Mn %	P %	S %	Gesamtkohlenstoff %	Graphit %	Cu %
22. IV.	0,88	5,06	0,095	0,032	—	—	—
22. IV.	2,03	2,88	0,29	0,046	—	—	0,07
23. IV.	2,47	1,32	0,32	0,067	—	—	—
23. IV.	2,79	1,05	0,28	0,060	3,24	2,78	—
24. IV.	2,87	1,05	0,34	0,048	—	—	—
24. IV.	3,41	1,11	0,34	0,068	—	—	0,077
25. IV.	3,25	1,14	0,34	0,063	—	—	—
26. IV.	3,10	0,90	0,35	0,031	—	—	—
26. IV.	3,43	0,75	0,34	0,016	4,33	2,33	—

Die Schlackenanalysen endlich folgen hier:

	SiO_2 %	FeO %	MnO %	Al_2O_3 %	CaO %	MgO %	S %	P_2O_5 %
23. IV.	31,11	1,74	0,46	12,25	47,02	4,75	2,52	Sp.
26. IV.	32,15	1,19	0,21	12,57	44,48	5,44	2,14	„
26. IV.	31,90	1,21	0,41	—	45,54	—	2,07	„

Diese Schlacken waren hinreichend dünnflüssig.

Das Eisenausbringen aus dem Möller wurde rechnerisch ermittelt und zwar so, daß nur der Fe-Gehalt der Erze in Betracht gezogen wurde. Ein Vergleich der so gewonnenen Werte mit dem tatsächlichen Eisenausbringen während mehrerer Tage ergab mit Rücksicht auf die Durchschnittsanalysen, daß beides fast genau übereinstimmte. Die Menge der Schlacke mußte ebenfalls rechnerisch festgestellt werden, da dieselbe granuliert wird und ein Wiegen derselben daher unmöglich war. Die Ergebnisse dieser Rechnungen bringt die folgende Tabelle:

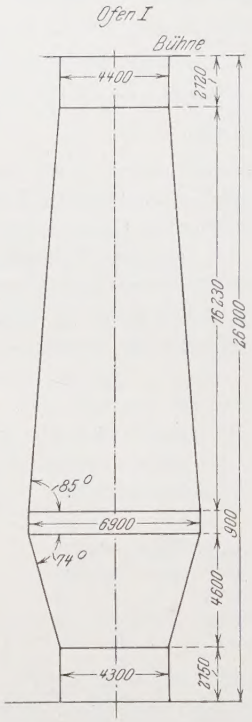


Abbildung 1.

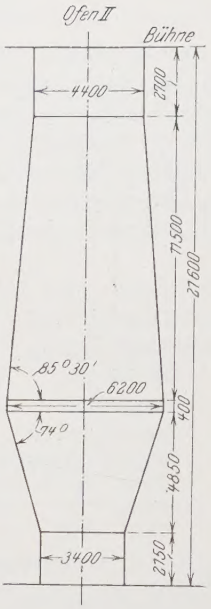


Abbildung 2.

Möller-Nr.:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Eisenausbringen . . %	46	45	44	42,4	44	46	46	45	46	46
Eisen : Schlacke.	1 : 0,5	1 : 0,56	1 : 0,51	1 : 0,72	1 : 0,5	1 : 0,63	1 : 0,56	1 : 0,5	1 : 0,55	1 : 0,55

Weiter wurden für jede einzelne Möllerung die CaO- und S-Gehalte gesondert errechnet.

Möller-Nr.:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg
Kalk	720	740	736	1000	736	845	930	930	930	930
Schwefel	66	70	70	70	70	68	63	63	63	63

Auf 100 kg Möllerung umgerechnet gestaltet sich die Tabelle wie folgt:

Möller-Nr.:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg
Kalk	8,7	8,4	8,7	11,1	8,7	9,5	10,1	10,0	9,9	9,94
Schwefel	0,8	0,8	0,83	0,78	0,83	0,76	0,68	0,67	0,67	0,67

Der SiO_2-Gehalt bleibt für alle Möllerungen ungefähr sich gleich, was sich auch an dem Gehalte der Schlacken an SiO_2 erkennen läßt, desgleichen die Silizierungsstufe der Schlacken, so daß dies hier außer acht gelassen wurde.

Da der Ofen relativ normal ging, insofern die Temperatur im Schmelzraum hoch genug, die Schlacke hinreichend dünnflüssig war, so kann der hohe S-Gehalt im Eisen bei den Möllerungen 1, 2, 3, nur darauf zurückgeführt werden, daß die Basizität der Schlacke nicht eine genügende Höhe besaß, um allen Schwefel zu binden; dies erklärt sich auch aus der Schlackenanalyse vom 23. April 1910, die den hohen S-Gehalt von 2,52 % zeigt. Die Wirkung der Möllerung 4 macht sich sofort bemerkbar, denn der S-Gehalt des Roheisens fällt, wie die erste Analyse vom 24. April 1910 zeigt, um dann nochmals anzusteigen (Roheisen-Analysen vom 24. und 25. April 1910) und die Möllerung 5 wieder einen für die Bindung des Schwefels zu niedrigen CaO-Gehalt aufweist; die folgenden Möllerungen 6 bis 10 weisen einen niedrigeren S-Gehalt und einen höheren CaO-Gehalt auf; es tritt dies auch bald wieder in die Erscheinung, denn der S-Gehalt im Roheisen geht zurück (Roheisen-Analysen vom 26. April 1910) und auch in den Schlacken verringert sich der S-Gehalt (S = 2,14 % und 2,07 %). Da das Verhältnis der Menge des Eisens zu der der Schlacke sich für alle Möllerungen (mit Ausnahme von 4; hier ist es etwas höher) ungefähr gleich bleibt, so dürfte dies für die Entschweflung nicht in Betracht zu ziehen sein. Es ergibt sich daher, daß bei dieser

Betriebsperiode der Grund für die zu geringe Entschwefelung des Roheisens sich in der Hauptsache wohl darin suchen läßt, daß die Basizität der Schlacke nicht die genügende Höhe besaß.

	SiO_2 %	Fe %	Mn %	P %	CaO %	MgO %	Al_2O_3 %	S %	Asche %
Stripa	17,78	55,78	0,29	0,013	1,22	1,71	2,90	0,02	0,175
Roteisenstein . . .	21,32	44,65	0,20	0,22	1,48	1,50	4,40	0,088	3,08
Campanil	11,42	43,58	3,37	0,017	3,11	1,95	2,10	0,135	4,14

Der Ofen ging während dieser Periode auf Hämatit (s. Tabelle 5). Der Koksverbrauch pro Gicht beträgt wieder 5000 kg.

Das erzeugte Roheisen setzt sich folgendermaßen zusammen (s. Tabelle Nr. 1):

Die Schlackenanalysen für diese Periode ergaben folgendes Resultat (s. Tabelle Nr. 2):

Das Eisenausbringen aus dem Möller und die Menge des Eisens und der Schlacke wurden in derselben Weise, wie bei der Periode I ermittelt (s. Tabelle Nr. 6):

Weiter wurden wieder die CaO- und S-Gehalte der Möllerungen zusammengestellt (s. Tabelle Nr. 3):

Tabelle Nr. 1.

Datum	Si %	Mn %	P %	S %	Cu %	Gesamt-Kohlenstoff %	Graphit %
1. 7.	2,07	3,24	0,080	0,011	—	—	—
1. 7.	1,55	2,22	0,074	0,025	0,070	—	—
2. 7.	1,46	1,32	0,079	0,013	—	—	—
3. 7.	1,38	1,65	0,089	0,043	0,080	—	—
4. 7.	1,69	0,78	0,096	0,019	—	—	—
5. 7.	1,90	0,87	0,083	0,017	—	4,64	—
5. 7.	1,29	0,69	0,090	0,022	—	—	—
5. 7.	1,32	0,72	0,101	0,022	0,086	—	—
6. 7.	2,35	0,60	0,072	0,015	—	—	—
6. 7.	2,63	0,61	0,001	0,019	—	—	—
7. 7.	3,06	0,59	0,086	0,014	—	—	—
7. 7.	3,38	0,75	0,058	0,013	—	—	—
8. 7.	3,10	0,94	0,034	0,014	—	4,20	2,88
8. 7.	1,83	0,90	0,048	0,016	0,064	—	—
9. 7.	2,26	0,91	0,057	0,016	—	—	—
9. 7.	2,54	0,94	0,041	0,013	—	—	—
10. 7.	2,26	1,02	0,043	0,014	0,064	4,14	3,28
10. 7.	2,40	1,05	0,045	0,011	—	—	—

Tabelle Nr. 2.

Datum	SiO_2 %	FeO %	MnO %	Al_2O_3 %	CaO %	MgO %	S %	P_2O_5 %	
1. 7.	30,80	2,23	1,17	8,53	51,57	3,08	1,94	Sp.	Gußschlacke
1. 7.	32,26	2,56	1,26	8,80	49,79	3,15	1,83	,,	Laufschlacke
1. 7.	30,30	0,93	0,41	8,65	54,11	3,04	2,03	,,	Gußschlacke
2. 7.	26,52	1,34	0,12	6,15	59,99	2,75	2,44	,,	,,
2. 7.	27,38	1,68	0,16	5,75	59,10	2,81	2,25	,,	,,
2. 7.	33,65	1,96	0,90	8,39	49,76	3,04	1,39	,,	,,
3. 7.	33,09	1,41	0,58	5,17	54,92	2,48	1,29	,,	,,
5. 7.	32,40	3,36	0,37	7,66	52,82	1,63	1,90	,,	,,
5. 7.	36,16	1,01	0,37	4,06	53,03	1,74	2,07	,,	,,
6. 7.	35,64	1,41	0,27	7,48	50,52	3,30	1,47	,,	,,
6. 7.	35,18	1,41	0,29	7,87	50,78	3,16	1,49	,,	,,
7. 7.	37,20	1,34	0,82	7,98	46,60	3,65	1,48	,,	Laufschlacke
8. 7.	33,44	1,48	0,86	8,30	50,00	3,27	1,73	,,	,,
9. 7.	32,78	1,01	0,31	7,78	51,57	3,28	2,27	,,	,,
9. 7.	33,68	1,34	1,07	6,89	51,63	2,96	1,90	,,	,,
10. 7.	33,62	1,34	1,15	7,17	50,47	3,10	1,81	,,	,,

II. Betriebsperiode.

Es werden dieselben Möllermaterialien verhüttet, wie bei der I. Betriebsperiode, und außerdem noch folgende Erze:

	SiO_2 %	Fe %	Mn %	P %	CaO %	MgO %	Al_2O_3 %	S %	Asche %
Stripa	17,78	55,78	0,29	0,013	1,22	1,71	2,90	0,02	0,175
Roteisenstein . . .	21,32	44,65	0,20	0,22	1,48	1,50	4,40	0,088	3,08
Campanil	11,42	43,58	3,37	0,017	3,11	1,95	2,10	0,135	4,14

Auf 100 kg Möllerung umgerechnet gestaltet sich diese Tabelle folgendermaßen (s. Tabelle Nr. 4):

Da für die einzelnen Möllerungen der SiO_2-Gehalt schwankt, so wurde auch dieser unter Abzug der für den Si-Gehalt des Eisens nötige Menge für 100 kg Möllerung zusammengestellt:

Möller-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg
Kieselsäure	8,0	7,6	7,8	8,8	9,4	8,8	8,7	9,5	13,3
Möller-Nr.	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg
Kieselsäure	9,0	8,7	9,3	11,6	8,0	8,1	6,5	7,0	6,6	8,4

Es zeigten sich nun während dieser Betriebsperiode im Ofengange folgende Erscheinungen: Die Schlacke des ersten Abstiches vom 1. Juli lief anfänglich noch durch das Schlackenloch und wurde granuliert; sie zeigte allerdings schon etwas größere Schwerflüssigkeit als gewöhnlich. Das Schlackenloch mußte bald, weil die Schlacke stark mit Eisen versetzt herauslief, zugemacht werden und den Rest der Schlacke ließ man mit dem Eisen durch das Eisenstichloch mit abfließen. Diese Schlacke zeigte große Strengflüssigkeit und zerfiel beim Erkalten zu feinem Pulver, dessen Zusammensetzung aus der ersten Schlackenanalyse vom 1. Juli zu ersehen ist. Beim nächsten Abstich konnte die Schlacke auch noch aus dem Schlakkenloch abgelassen werden; sie floß ziemlich schwer und zwar stark mit Eisen versetzt heraus, weshalb das Schlackenloch bald wieder geschlossen wurde. Die Zusammensetzung dieser Schlacke zeigt Schlakkenanalyse 2 vom 1. Juli. In derselben Weise charakterisierten sich die nächsten Abstiche, wobei die Schlacke teilweise in

die Windformen lief, so daß der Ofen etwa 6 Stunden stillgelegt und die Schlacke aus den Windformen entfernt werden mußte. Als am nächsten Tage (2. Juli) die Schlacke abgelassen werden sollte, kam nur noch wenig sehr schwerflüssige Schlacke und etwas Eisen aus dem Schlackenloch, erkaltete schnell und verstopfte dieses vollkommen. Die Schlacke mußte daher mit aus dem Eisenstich abgezogen werden; sie brodelte sehr träge hervor (Analysen vom 2. Juli), erkaltete schnell und zerfiel zu staubförmigem Pulver. Die nächsten Abstiche erfolgten unter ähnlichen Erscheinungen; das Schlackenloch konnte nicht geöffnet werden. Am Morgen des nächsten Tages (3. Juli) stieg die Schlacke bis zu den Formen und füllte diese an; eine Form zersprang. Gegen 1 Uhr mittags hatte man den Ofen wieder so weit in Ordnung, daß geblasen werden konnte. Das Eisenabstichloch verstopfte sich inzwischen durch erkaltete Schlacke und Eisen und mußte mit dem Sauerstoffgebläse geöffnet werden. Währenddessen stieg die Schlacke wieder bis vor die Formen, füllte diese wieder teilweise an und zerstörte zwei Formen, welche dann ausgewechselt wurden. Nach dem Oeffnen des Eisenstichloches kam ein großer Teil sehr schwerflüssiger Schlacke mit aus dem Ofen. Auch bei den nächsten Abstichen besserte sich der Betrieb noch nicht viel. Da der Schlackenabstich immer noch nicht funktionierte, so wurde am 4. Juli das Schlackennotloch geöffnet; die Schlacke kam anfänglich schon besser heraus, war nicht mehr so schwerflüssig wie vorher, aber bald floß sie träger und staute sich vor dem Schlackenloch hoch auf unter teilweise heftigem Blasen und verstopfte schließlich auch dieses Loch vollständig. Am 5. Juli änderte sich im Betriebe nichts, nur die Schwerflüssigkeit der Schlacke ließ etwas nach. Am nächsten Tage (6. Juli) zeigte die Schlacke, die immer noch durch das Eisenstichloch abgelassen werden mußte, fast vollkommen normales Verhalten und floß ohne Mühe ab. Am 7. Juli gelang es endlich, das Schlackenloch wieder zu öffnen und die Schlacke, die jetzt ziemlich leicht floß auf diesem Wege aus dem Ofen zu entfernen und zu granulieren. Am nächsten Tage (8. Juli) und ebenso an den folgenden Tagen wurde die Schlacke wieder vollkommen normal und der Ofen kam wieder in regelrechten Gang. Während dieser Betriebsperiode war das Roheisen stets brauchbar.

Tabelle Nr. 3.

Möller-Nr.:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg
Kalk . . .	1085	1425	1265	1475	990	1475	1290	843	1115	1100	1260	887	1115	1125	1125	1000	605	920	1140
Schwefel . .	48	48	48	52	52	52	57	57	47	57	57	57	48	54	54	54	54	54	54

Tabelle Nr. 4.

Möller-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg
Kalk. . . .	12,0	14,8	13,6	13,3	9,7	13,3	12,5	8,9	10,6	11,0	12,2	9,2	10,3	11,1	10,9	10,0	6,6	9,4	10.3
Schwefel . .	0,53	0,5	0,52	0,45	0,51	0,45	0,55	0,60	0,45	0,57	0,55	0,59	0,44	0,53	0,52	0,54	0,59	0,55	0,49

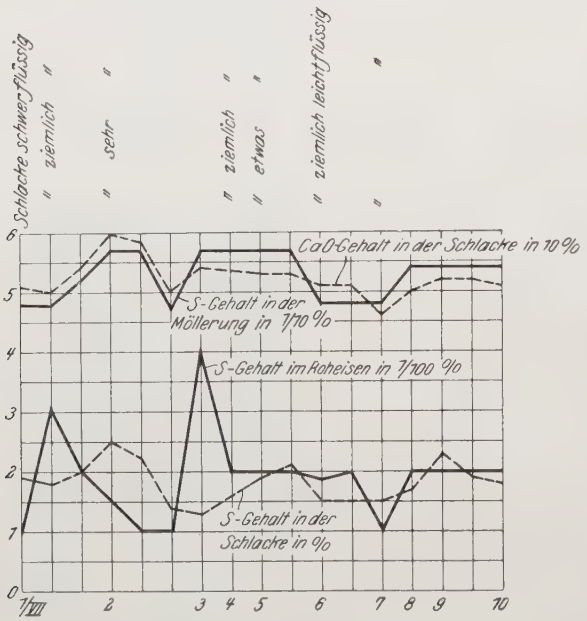


Abbildung 3.

Der Grund für diese äußerst empfindliche Störung dürfte in folgendem zu suchen sein:

Es sollte ein möglichst schwefelfreies Eisen erblasen werden, weshalb der Kalksteinzuschlag möglichst hoch gewählt wurde. Vergleicht man nun CaO- und S-Gehalte der Möllerungen der zweiten Betriebsperiode mit denen der Periode I, so findet man, daß der CaO-Gehalt sich bei ersterer durchweg höher gestaltet als bei I, während der S-Gehalt durchweg geringer ist. Es gelang denn auch so, das Eisen fast vollkommen schwefelfrei zu erzeugen; nur einmal steigt der S-Gehalt im Roheisen ein wenig an (am 3. Juli S = 0,043). Dies erklärt sich auch, wenn man die Gehalte an CaO, S und SiO_2 der Möllerung 8 betrachtet. Hatte der hohe CaO-Gehalt einerseits diesen günstigen Einfluß, so brachte

Tabelle Nr. 5.

	1 kg	2 kg	3 kg	4 kg	5 kg	6 kg	7 kg	8 kg	9 kg	10 kg	11 kg	12 kg	13 kg	14 kg	15 kg	16 kg	17 kg	18 kg	19 kg
Stripa	1400	1400	1400	1200	1200	1200	1400	1400	2700	1400	1400	1400	1400	1000	1000	700	700	700	1000
Schweißschlacke	1400	1400	1400	1200	1200	1200	1400	1400	2400	1400	1400	1400	1400	1000	1000	700	700	700	1200
Krivoirog	4200	4200	4200	1800	1800	1800	2800	2800	1400	2800	2800	2800	1800	3600	3600	4200	4200	4200	3600
Bilbao-Rubio	—	—	—	3600	3600	3600	1200	1200	2000	1200	1200	1200	3000	800	800	600	600	600	1200
Kiesabbrände	—	—	—	600	600	600	1200	1200	—	1200	1200	1200	—	700	700	600	600	600	600
Roteisenstein	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1200	—	—	—	—	—	—
Campanil	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1000	1000	1200	1200	1200	1200
	7000	7000	7000	8400	8400	8400	8000	8000	8500	8000	8000	8000	8800	8100	8100	8000	8000	8000	8800
Kalkstein	2000	2600	2300	2700	1800	2700	2360	1500	2000	2000	2300	1600	2000	2000	2000	1760	1000	1600	1960
Schrott	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	200	200	200	200	300
	9000	9600	9300	11100	10200	11100	10360	9500	10500	10000	10300	9600	10800	10100	10300	9960	9200	9800	11060
Datum	31. 6.	31. 6.	31. 6.	31. 6.	1. 7.	1. 7.	1. 7.	2. 7.	2. 7.	2. 7.	3. 7.	4. 7.	4. 7.	6. 7.	7. 7.	7. 7.	8. 7.	8. 7.	8. 7.
Zeit	morg.	morg.	mitt.	nchm.	nchm.	nchm.	abds.	mitt.	nchm.	abds.	abds.	nchm.	abds.	abds.	morg.	nchm.	mitt.	nchm.	nchm.
Anzahl der Gichten	5	5	10	33	3	4	16	2	5	17	15	7	43	22	8	27	3	1	64

Tabelle Nr. 6.

Möller-Nr.:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Eisenausbringen . . %	47	44	45,6	41	44	41	44	48	44	45	44	47	43	36	37	49	53	50	38
Eisen : Schlacke	1 : 0,55	1 : 0,63	1 : 0,59	1 : 0,66	1 : 0,55	1 : 0,66	1 : 0,59	1 : 0,48	1 : 0,66	1 : 0,54	1 : 0,58	1 : 0,50	1 : 0,63	1 : 0,66	1 : 0,64	1 : 0,45	1 : 0,34	1 : 0,41	1 : 0,62

Tabelle Nr. 7.

	1 kg	2 kg	3 kg	4 kg	5 kg	6 kg	7 kg	8 kg	9 kg	10 kg	11 kg	12 kg	13 kg	14 kg	15 kg	16 kg	17 kg	18 kg	19 kg
Roteisenstein	—	160	320	480	640	800	960	1120	1280	1440	1600	1760	1760	1760	1760	2500	2500	2400	2400
Oberhess. Brauneisenerz	—	60	120	180	240	300	360	420	480	540	600	660	660	660	660	1800	1800	1800	1800
Schweißschlacke	—	60	120	180	240	300	360	420	480	540	600	660	660	660	660	1000	1000	1000	600
Sagunto	—	40	80	120	160	200	240	280	320	360	400	440	440	440	440	—	—	—	—
Stripa	—	40	80	120	160	200	240	280	320	360	400	440	440	440	440	500	500	600	600
Bilbao-Rubio	—	40	80	120	160	200	240	280	320	360	400	440	440	440	440	500	500	600	600
Phosphatkalk	—	8	16	24	32	40	48	56	64	72	80	88	88	88	88	120	120	120	120
Cehegin	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	600	600	600
Kiesabbrände	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	140	140
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4488	4488	4488	6420	7020	7260	6860
Kalkstein	220	524	648	772	896	1020	1144	1268	1392	1516	1640	1764	1764	2764	1764	2350	2350	2350	2350
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6252	7252	6252	8770	9370	9610	9210
Koks	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	—	—	—	—	—	—	—
Schlackensteine	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	—	—	—	—	—	—	—
Summe der Erze	—	408	816	1224	1632	2040	2448	2856	3264	3672	4080	4488	—	—	—	—	—	—	—
Datum	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20. 8.	22. 8.	22. 8.	22. 8.	23. 8.	24. 8.	25. 8.
Zeit	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	abds.	morg.	morg.	abds.	abds.	abds.	morg.
Zahl der Gichten	11	3	3	3	3	3	3	2	2	2	2	2	25	1	7	17	25	16	9

er anderseits für den Gang des Ofens eine große Gefahr, denn die Schlacke schmolz nicht und verursachte im Innern des Ofens Ansätze, die die oben erwähnten unangenehmen Störungen im Gange des Ofens zur Folge hatten. Es zeigt sich bei dieser Periode die Wirkung des S-Gehaltes der Möllerung nur indirekt darin, daß infolge des hohen CaO-Gehaltes zwecks hinreichender Entschweflung die Schlacke äußerst schwerflüssig wird, ja sogar teilweise unschmelzbar, und es unter Umständen so weit kommen kann, daß der Ofen vollkommen am Kalkelend leidet. Abb. 3 gibt die graphische Darstellung des Ergebnisses dieser Betriebsperiode wieder.

III. Betriebsperiode.

Der Ofen, von dem diese Aufzeichnungen stammen, wurde zu dieser Zeit gerade angeblasen. Er ging auf Gießereieisen. Das Füllen fand statt vom 16. August mittags 12 Uhr bis zum 18. August morgens 8 Uhr und vom 19. August morgens 8 Uhr bis nachmittags 4 Uhr. Das Anblasen ging am 20. August nachmittags 6,20 Uhr vor sich und der erste Abstich fiel am 21. August nachmittags 3,20 Uhr. Die Fülltabelle folgt hier (s. Tabelle Nr. 7):

Wenn bei dieser Füllung auch keine Kiesabbrände verwendet wurden und auch bei den folgenden Möllerungen nur wenig gebraucht wurden, so gestaltet der S-Gehalt des Möllers sich trotzdem ziemlich hoch.

Der Koksverbrauch f. d. Gicht beträgt 4000 kg. Die Möllermaterialien zeigen dieselben Analysen, wie bei den früheren Betriebsperioden des anderen Ofens, nur wurden außerdem noch Schlackensteine von nachstehender Analyse zugesetzt:

Schlackensteine %

SiO_2	Fe	Mn	P	CaO	MgO	Al_2O_3	S	Wasser	Asche
29,01	0,79	2,64	Spur	39,89	4,44	10,31	0,98	—	—

Die Analysen des erzeugten Roheisens stellen sich wie folgt (s. Tabelle Nr. 8):

Die dazugehörigen Schlacken setzen sich folgendermaßen zusammen (s. Tabelle Nr. 9):

Verhältnis der Schlacke zum Eisen siehe Tabelle Nr. 10.

Zusammenstellung der CaO- und S-Gehalte der Möllerungen (s. Tabelle Nr. 11):

Diese Werte finden sich auf 100 kg Möllerung umgerechnet, unter gleichzeitiger Angabe der SiO_2-Gehalte der Möllerungen, unter Abzug der für den Si-Gehalt des Eisens nötigen Menge in der folgenden Tabelle Nr. 12:

Die Möllerung wies, wie dies ja stets bei Inbetriebsetzung eines Hochofens zu sein pflegt, infolge des hohen Kokssatzes einen reichen Schwefelgehalt auf. Zur Bindung des Schwefels mußte also die Schlacke sehr basisch sein, was sich aber nicht gut ermöglichen läßt, weil zu Anfang eine nicht genügend hohe Temperatur herrscht, um eine Schlacke von großer Basizität zum Schmelzen zu bringen. Eine leichtflüssige Schlacke pflegt aber reich an SiO_2 zu sein, so daß sie nicht die Fähigkeit besitzt, große Schwefelmengen zu binden; dieser wird daher seinen Weg ins Eisen nehmen. Als günstig für die Bindung des Schwefels durch die Schlacke darf ihre große Menge angesehen werden, die bei dieser Periode bedeutend größer ist, als bei den anderen beiden Perioden. Den größten Einfluß auf den Uebertritt einer beträchtlichen Menge Schwefel in das Eisen hat jedoch ohne Zweifel die Temperatur in der Schmelzzone. Da diese anfänglich immer niedriger zu sein pflegt als bei einem schon längere Zeit in

Tabelle Nr. 8.

	Si %	Mn %	P %	S %	Cu %	Gesamt-C %	Graphit %
21. 8.	2,07	0,77	0,43	0,021	—	—	—
21. 8.	0,64	0,29	0,41	0,525	—	n. best.	n. best.
21. 8.	0,32	0,61	0,44	0,747	—	—	—
22. 8.	0,15	0,35	0,43	0,505	—	—	-
22. 8.	0,56	0,48	0,49	0,283	—	—	—
22. 8.	1,60	0,54	0,37	0,080	—	—	—
23. 8.	2,63	0,58	0,37	0,024	—	—	—
23. 8.	4,04	0,64	0,41	0,026	—	3,84	—
23. 8.	4,00	0,47	0,44	0,080	—	—	—
23. 8.	3,62	0,51	0,45	0,080	—	—	—
23. 8.	4,09	0,54	0,49	0,048	—	—	—
24. 8.	3,20	0,45	0,49	0,053	—	—	—
24. 8.	3,57	0,51	0,48	0,040	—	—	—
24. 8.	3,06	0,48	0,47	0,040	—	—	—
25. 8.	0,30	0,26	0,46	0,24	—	—	—
25. 8.	2,45	0,45	0,42	0,026	—	—	—
25. 8.	2,59	0,54	0,43	0,061	—	—	—
26. 8.	3,10	0,67	0,44	0,030	—	3,95	—
26. 8.	3,15	1,02	0,46	0,032	—	3,92	3,43
26. 8.	2,68	0,64	0,47	0,032	0,080	—	—

Tabelle Nr. 9.

	SiO_2 %	FeO %	MnO %	Al_2O_3 %	CaO %	MgO %	S %	P_2O_5 %	
21. 8.	32,10	1,06	0,75	16,73	45,98	1,63	1,00	Sp.	Gußschlacke
21. 8.	34,22	1,06	0,52	12,21	48,27	1,04	1,32	„	„
21./22. 8.	35,98	2,47	0,69	13,41	44,24	1,05	0,75	„	Laufschlacke
21./22 8.	36,20	4,71	0,92	11,80	43,05	1,09	0,60	„	„
22. 8.	32,88	3,65	0,99	15,66	43,51	1,02	0,60	„	„
23. 8.	36,80	0,71	0,47	11,86	48,09	1,08	1,18	„	„
23. 8.	38,70	0,83	0,69	12,48	44,17	1,13	0,83	„	„
24. 8.	36,46	0,35	0,31	15,01	45,23	1,11	0,92	„	„
26. 8.	32,70	0,35	0,25	18,91	46,99	1,36	0,99	„	„

Tabelle Nr. 10.

Möller-Nr.:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Eisenausbringen . . . . . %	(10)	25,5	33,6	31	32	32,3	32,6	33	33,12	31
Eisen : Schlacke	(1 : 12)	1 : 4,1	1 : 2,6	1 : 2	1 : 2	1 : 1,8	1 : 1,6	1 : 1,5	1 : 1,4	1 : 1,5

Möller-Nr.:	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Eisenausbringen . . . . . %	33,7	33,6	33,5	30	33,5	33,1	34,5	34,2	33,6
Eisen : Schlacke	1 : 1,3	1 : 1,2	1 : 1,1	1 : 1,3	1 : 1,1	1 : 1,1	1 : 1	1 : 1	1 : 1

Tabelle Nr. 11.

Möller-Nr.	1 kg	2 kg	3 kg	4 kg	5 kg	6 kg	7 kg	8 kg	9 kg	10 kg	11 kg	12 kg	13 kg	14 kg	15 kg	16 kg	17 kg	18 kg	19 kg
Kalk . . .	287	455	530	600	670	740	815	890	960	1030	1100	1175	1015	1550	1015	1350	1375	1365	1375
Schwefel .	41	41	41	41	41	41	41	41	42	42	42	42	38	38	38	39	42	44	44

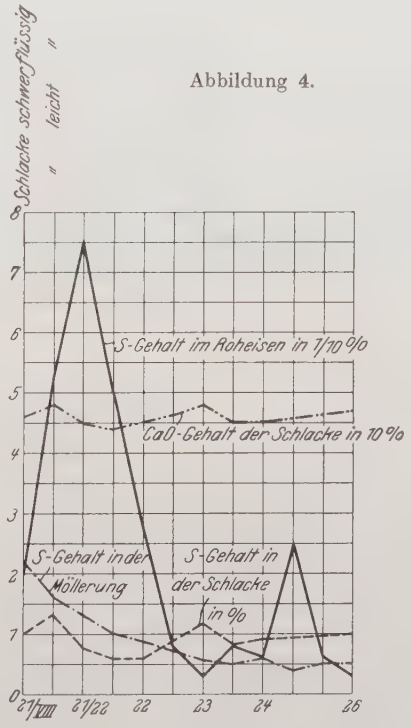
Tabelle Nr. 12.

Möller-Nr.	1 kg	2 kg	3 kg	4 kg	5 kg	6 kg	7 kg	8 kg	9 kg	10 kg	11 kg	12 kg	13 kg	14 kg	15 kg	16 kg	17 kg	18 kg	19 kg
Kalk . . .	43,5	49	36,3	30	26,8	24,2	22,6	21,7	20,7	20	19,2	18,8	16,2	21,4	16,2	15,4	14,7	14,2	15,1
Schwefel . .	6,2	4,5	2,8	2,1	1,6	1,3	1,1	1,0	0,9	0,9	0,7	0,7	0,6	0,5	0,6	0,4	0,4	0 5	0,5
Kieselsäure	36,4	32,3	25,3	22,5	20	18,6	18	17,2	16,6	16,2	15,9	15,7	13,6	12,0	13,6	13,5	13,0	12,7	12,1

Betrieb befindlichen Hochofen, zumal die Windtemperatur auch nur etwa halb so hoch ist (300 bis 400 ° C) wie bei regelrechtem Betriebe, so vermag naturgemäß die schmelzende Schlacke nicht die gleiche Menge Schwefel zu binden, als ihr es bei höherer Temperatur gelingen würde. Vergleicht man z. B. die Schlacken dieser Betriebsperiode mit denen der ersten, deren CaO- und SiO_2-Gehalte teilweise miteinander übereinstimmen, so findet man, daß die der ersten ungefähr doppelt so viel Schwefel zu binden imstande war, als die der letzteren, ein deutlicher Beweis, daß für die Aufnahme des Schwefels durch die Schlacke die Temperatur eine sehr wichtige Rolle spielt.

Was den Ofengang im besonderen anbelangt, so zeigte die erste Schlacke infolge der niedrigen Temperatur große Schwerflüssigkeit; sie wurde durch den Eisenstich abgelassen und mußte infolge schneller Erkaltung mit Krücken fortgezogen werden. Merkwürdigerweise fiel mit dieser Schlacke eine kleine Menge grauen Roheisens mit nur niedrigem S-Gehalt. Bei den folgenden Abstichen floß die Schlacke schon leicht genug, um durch das Schlackenloch abgezogen und granuliert werden zu können; sie zeigte infolge ihres FeO-Gehaltes schwarze Farbe. Das Eisen weist einen hohen S-Gehalt auf und infolge seines niedrigen Si-Gehaltes eine weiße Farbe. Die Schlacken (21./22. und 22. August) besitzen nur einen geringen S-Gehalt (0,75 und 0,60 % Schwefel.) Darauf nimmt der S-Gehalt im Roheisen wieder ab und der Si-Gehalt zu (letzter Abstich 22. August); das Eisen wird wieder grau. Damit verbindet sich ein Steigen des S-Gehaltes der Schlacke. Ein ganz bedeutendes Ansteigen des Schwefels im Eisen findet noch einmal am 24. August (letzter Abstich) statt. Eine Schlackenprobe fehlt leider von diesem Abstich. Ich suche den Grund für diese Schwefelzunahme darin, daß aus irgendwelchen Ursachen sich die Temperatur im Schmelzraume erniedrigt hatte. Darauf fällt dann der S-Gehalt im Roheisen wieder und der Ofen kommt in regelrechten Gang. Ab-

Abbildung 4.



bildung 4 stellt das Ergebnis dieser Periode graphisch dar.

Betrachtet man den Einfluß des Schwefels auf die Konstitution von Hochofenschlacken, die im wesentlichen als Kalktonerdesilikate aufgefaßt werden, so sind als solche die Hochofenschlacken bereits eingehend untersucht worden

von Boudouard,* Riecke** und anderen, deren Versuchsergebnisse neuerdings von B. Neumann*** systematisch zusammengestellt und ergänzt worden sind.

Ueber den Einfluß der neben Kalktonerde und Kieselsäure in den Hochofenschlacken stets anwesenden anderen Oxyde, sowie über den Einfluß des Vorkommens von Sulfiden auf die Konstitution der Hochofenschlacke, ist bisher aus der Literatur wenig bekannt geworden. Es wurden daher insbesondere zur Klärung dieser Frage, d. h. zur Ermittlung des Einflusses von Sulfiden, speziell von Kalziumsulfid CaS nachstehende Versuche ausgeführt.

Zunächst untersuchte ich, in welcher Weise der Schmelzpunkt der Hochofenschlacke durch den Zusatz von Schwefel bei sonst ungefähr gleichbleibender Zusammensetzung beeinflußt wird.

Als Ausgangsmaterial benutzte ich eine leichtflüssige Schlacke von der Hämatit-Periode (gefallen am 7. Juli) mit folgender Zusammensetzung:

SiO_2	= 39,10 %
FeO	= 0,23 %
MnO	= 0,23 %
Al_2O_3	= 10,57 %
CaO	= 46,30 %
MgO	= 1,36 %
S.	= 1,65 %
P_2O_3	= Spuren
	99,44 %

Der Schmelzpunkt dieser Schlacke lag entsprechend der Abkühlungskurve Abb. 5 bei 1185 ° C.

Zur Herstellung schwefelreicher Produkte setzte ich zunächst reinen Schwefel der Schlacke zu, jedoch zeigte sich, daß man nur etwa 0,3 bis 0,4 % Schwefel auf diese Weise in die Schlacke überführen

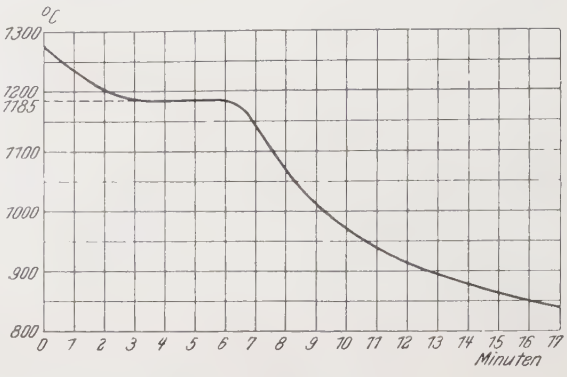


Abbildung 5.

könnte. Durch Zusatz von reinem Kalziumsulfid CaS ließen sich Produkte mit höherem Schwefelgehalt herstellen.

In der untenstehenden Tabelle 13 sind Zusammensetzung und Schmelzpunkte der Vorversuchsschmelzen angegeben.

Tabelle 14 zeigt die Zusammensetzung und Schmelzpunkte der endgültigen Versuchsschmelzen.

Die Schmelzpunkte ließen sich nicht durch Aufnahme von Abkühlungskurven ermitteln, weil sie in der Kurve nicht mit genügender Deutlichkeit zum Ausdruck kamen. Zur Feststellung der Schmelzpunkte wurden daher die Schmelzprodukte pulverisiert und aus dem Pulver unter Beimischung von Dextrin als Bindemittel kleine Kegel in Form von Segerkegeln geformt. Je zwei getrocknete Kegel von jeder Schmelze wurden auf eine Kohlenplatte gestellt, die im Kryptolofen erhitzt wurde, das mit Schutzrohr versehene Pyrometer reichte bis fast auf den Boden des Tiegels. Ich analysierte die Schlacke nur auf S und CaO, die übrigen Bestandteile errechnete ich, doch ergab eine Kontrolle durch vollständige chemische Analyse bei einer Stichprobe fast vollständige Uebereinstimmung zwischen der errechneten und den gefundenen Werten. In den vorstehenden Tabellen 13 und 14 fanden sich außer den Werten für Schwefel auch die errechneten

Tabelle Nr. 13.

Nr.	CaO %	S %	CaS %	SiO_2 %	FeO %	MnO %	Al_2O_3 %	MgO %	Schmelztemperatur ° C
1	43,41	1,65	3,71	39,10	0,23	0,23	10,57	1,36	1185
2	40,64	4,02	9,05	36,50	0,21	0,21	9,87	1,27	1240
3	38,11	6,81	15,32	32,57	0,20	0,20	8,80	1,13	1300
4	19,51	26,21	58,97	13,03	0,08	0,08	3,53	0,47	bei 1500 ° C noch nicht geschmolzen

Tabelle Nr. 14.

Nr.	CaO %	S %	CaS %	SiO_2 %	FeO %	MnO %	Al_2O_3 %	MgO %	Schmelztemperatur ° C
5	43,10	1,89	4,25	38,71	0,23	0,23	10,46	1,35	1205
6	42,24	2,55	5,74	37,95	0,22	0,22	10,26	1,32	1215
7	41,69	2,76	6,21	38,32	0,22	0,22	10,36	1,33	1225
8	41,54	3,28	7,38	37,54	0,22	0,22	10,15	1,31	1230
9	41,35	3,27	7,36	37,14	0,22	0,22	10,04	1,29	1230
10	41,92	3,25	7,31	36,75	0,22	0,22	9,93	1,28	1230
11	41,45	3,83	8,62	36,36	0,21	0,21	9,83	1,26	1240
12	40,90	4,10	9,23	35,97	0,21	0,21	9,72	1,25	1245
13	40,43	4,90	11,03	35,19	0,21	0,21	9,51	1,22	1265
14	39,60	5,75	12,94	34,41	0,20	0,20	9,30	1,19	1280
15	39,42	6,03	13,74	33,62	0,20	0,20	9,09	1,17	1285
16	38,73	6,74	15,16	32,84	0,19	0,19	8,88	1,14	1300
17	37,24	7,84	17,64	32,06	0,19	0,19	8,67	1,12	1315
18	37,61	8,22	18,50	31,28	0,18	0,18	8,46	1,09	1335

* Stahl und Eisen 1886, S. 281; 1890, S. 424.
** Stahl und Eisen 1908, S. 16.
*** Stahl und Eisen 1910, S. 1505.

Werte für Kalziumsulfid CaS. Mit zunehmendem Gehalt an Schwefelkalzium steigt der Schmelzpunkt. Die Zunahme beträgt für rd. 15 % Schwefelkalzium 130 °. Mit zunehmendem Schwefelkalziumgehalt werden

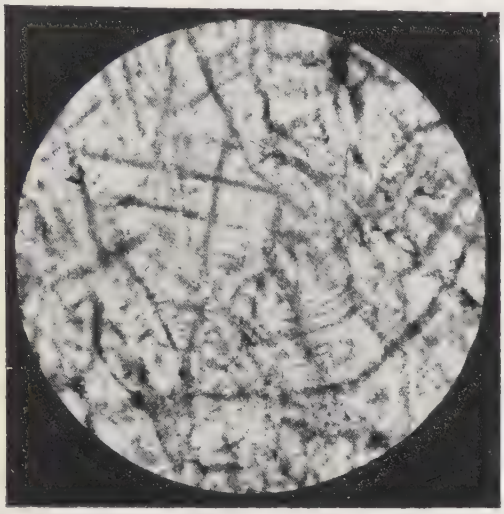


Bild 1.

ferner die Schmelzprodukte zähflüssiger und erkalten schnell; auch steigt mit dem Schwefelkalziumgehalt die Porosität der Schlacke.

Die von sämtlichen Schmelzen angefertigten Dünnschliffe untersuchte ich im durchfallenden Lichte. Da das Aussehen der Gefügebilder mit stei-

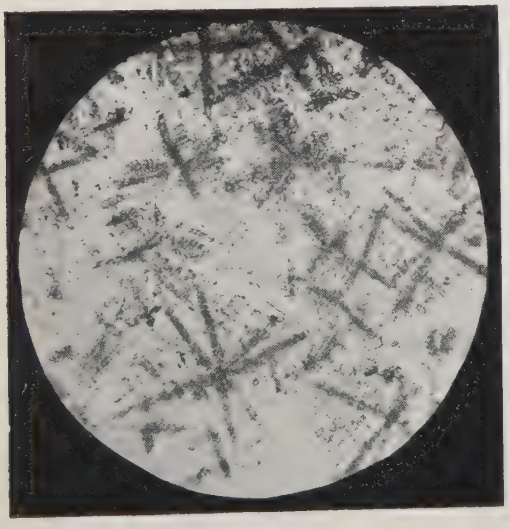


Bild 2.

gendem Schwefelgehalte prinzipiell keine Unterschiede aufweist, sind der vorliegenden Arbeit nur drei Gefügebilder beigegeben worden, Lichtbild 1 bis 3, welche den Nummern 5, 8 und 15 mit 1,89 bzw. 3,28 bzw. 6,03 % Schwefel (Tabelle 14) entsprechen. Die Betrachtung der Gefügebilder ergibt, daß bei sämtlichen Schwefelgehalten zunächst dunkle, tannenbaumförmige Kristalle ausgeschieden wurden. Bei der Untersuchung im polarisierten Lichte blieben diese Kristalle bei gekreuzten Nikols während einer Drehung des Schliffs um 360 ° gleichmäßig dunkel, gehören also demzufolge dem regulären System an. Die Untersuchung der Grundmasse ergibt speziell bei Betrachtung des Lichtbildes 3 ein eutektikumähnliches Gefüge, in dem man bei stärkerer Vergrößerung die dunklen tannenbaumförmigen Kristalle in verkleinerter Form wiedererkennen kann. Ueber das Wesen der dunklen Kristalle läßt sich folgendes aussagen: Der Schwefel tritt in den Hochofenschlacken (Jüptner, „Stahl und Eisen“ 1902 S. 387), hauptsächlich als CaS, MnS, FeS auf und diese Monosulfide können isomorphe Gemenge bilden. Die Verwandtschaft des Schwefels zum Kalzium ist geringer, als die des Schwefels zu Mangan, das Mag-

Bild 3.

nesiumsulfid tritt jedoch hier kaum in Frage. Das Sulfid wird stets zuerst aus dem Schmelzflusse ausgeschieden (Vogt, „Die Silikatschmelzlösungen“, Bd. 1, S. 96). Sämtliche Sulfide CaS, MnS, FeS gehören dem regulären Kristallsystem an und sind von H. Vogelsang in der Arbeit „Die Kristalliten“, S. 27 bis 43, Tafel II, III, IV a beschrieben worden. Die Uebereinstimmung des Lichtbildes 3 mit der Tafel V tritt besonders hervor. Man kann demzufolge aus der mikroskopischen Untersuchung schließen, daß die zuerst erstarrten dunklen, regulären tannenbaumförmigen Kristalle das zuerst ausgeschiedene Sulfid darstellen, in diesem Falle hauptsächlich aus CaS bestehend.

Die Versuche zeigen:

1. daß außer hoher Basizität der Schlacke eine möglichst hohe Temperatur in der Schmelzzone die größte Wichtigkeit für eine ausreichende Entschweflung des Roheisens besitzt;

2. daß die Schlackenmenge eine gewisse Bedeutung für die Elimination des Schwefels aus dem Eisen zu haben pflegt, vorausgesetzt allerdings, daß die Basizität der Schlacke und die Temperatur entsprechende Höhe besitzen. Es erklärt sich daher, daß man z. B. bei einem Ausbringen von nur 40 % einen höheren Prozentsatz Kiesabbrände zusetzen kann, als bei einem Ausbringen von etwa 55 %; denn im ersten Fall stellt sich die Schlackenmenge erheblich höher als die im zweiten;
3. daß eine hohe Basizität zwar den Vorteil hat, daß man aus schwefelreichen Erzen schwefelarmes Roheisen erblasen kann, aber damit den Nachteil verbindet, daß man infolge der zähflüssigen, teigartigen, schwer schmelzbaren Schlacke leicht gefahrbringenden Störungen im Gange des Hochofens ausgesetzt ist;
4. daß ein hoher CaS-Gehalt in der Möllerung die Schmelztemperatur der erfolgenden Schlacken nicht erheblich steigert und
5. daß bei der mikroskopischen Untersuchung die Schwefelmoleküle bei den vorliegenden Versuchen vornehmlich CaS, einen erheblichen Raum einnehmen, also ein großes Volumen besitzen. Infolgedessen hat die mikroskopische Untersuchung dazu beigetragen, folgende Ausführung von Elbers* zu stützen: „Bei Bildung der Schlackenmoleküle schieben sich zwischen diese die Moleküle der Schwefelmetalle, die ein geringes spezifisches Gewicht haben, und verbinden sich mit denselben. Da aber die Schwefelmetalle keinen Faktor bilden bei dem Assimilationsprozesse, dem die fortwährend sich sammelnden Silikatmassen unterworfen sind, so können sie nur hinderlich sein und den Prozeß verzögern. Daher ist die verschlackende Wirkung von schwefelhaltigen Schlacken bei weitem geringer als die von Schlacken gleicher Zusammensetzung die keine Schwefelmetalle enthalten."

Es sei mir gestattet, Herrn Professor Oskar Simmersbach, auf dessen Anregung ich diese Arbeit ausführte, für seine Unterstützung und das mir bewiesene Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Ferner fühle ich mich den Herren Direktor Dresler in Creuzthal und Hochofenchef Debus in Hattingen gegenüber für ihr liebenswürdiges Interesse, das sie mir bei meiner Arbeit stets entgegengebracht, zu tiefem Dank verpflichtet.

* Oscar Simmersbach. Grundlagen der Kokschemie S. 68.

Lebenslauf des Verfassers.

Ich, Erdmann Schulz, wurde am 19. März 1885 zu Lindow, Kreis Ruppin, geboren. Von 1891 bis 1897 besuchte ich die Stadtschule meines Heimatortes, um Ostern 1897 in die Quarta des Gymnasiums zu Neu-Ruppin einzutreten. Hier blieb ich bis Ostern 1903. Von Ostern 1903 bis Oktober 1904 war ich auf dem Königlichen Friedrichs-Gymnasium zu Frankfurt a. O., das ich mit dem Zeugnis der Reife Oktober 1904 verließ. Darauf praktizierte ich ein Jahr in Ilmenau i. Thür. und bezog Oktober 1905 die Königliche Technische Hochschule zu Berlin, um Hüttenkunde zu studieren. Die Berliner Hochschule besuchte ich, indem ich die Ferien teilweise zur weiteren praktischen Ausbildung benutzte, 4 ½ Jahre und legte am 11. Mai 1910 die Diplom-Hauptprüfung für Eisenhüttenkunde ab. Darauf führte ich vorliegende Doktor-Arbeit teilweise in der Praxis, teilweise auf der Königlichen Technischen Hochschule zu Breslau aus und promovierte am 25. April 1911 zum Dr.-Ing. Seit dem 1. April 1911 genüge ich meiner Militärpflicht beim Kaiser-Franz-Garde-Grenadier-Regiment Nr. 2.

Gedruckt bei August Bagel in Düsseldorf.